

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002 年 7 月 25 日 (25.07.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/057343 A1

- (51) 国際特許分類: C08J 5/18, B32B 15/08 // C08L 71:00, 79:08
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/00392
- (22) 国際出願日: 2002 年 1 月 21 日 (21.01.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2001-13139 2001 年 1 月 22 日 (22.01.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱樹脂株式会社 (MITSUBISHI PLASTICS, INC.) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 谷口 浩一郎 (TANIGUCHI, Kouichirou) [JP/JP]; 〒526-8660 滋賀県長浜市三ツ矢町 5 番 8 号 三菱樹脂株式会社 長浜工場内 Shiga (JP). 山田 紳月 (YAMADA, Shingetsu) [JP/JP]; 〒526-8660 滋賀県長浜市三ツ矢町 5 番 8 号 三菱樹脂株式会社 長浜工場内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 松井 光夫 (MATSUI, Mitsuo); 〒105-0003 東京都港区西新橋 2 丁目 1 9 番 2 号 西新橋 Y S ビル 3 階 松井特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB, IT).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: POLYARYL KETONE RESIN FILM AND LAMINATES THEREOF WITH METAL

(54) 発明の名称: ポリアリールケトン樹脂フィルム及びその金属積層体

(57) Abstract: A film made of a resin composition comprising 100 parts by weight of a mixture of a crystalline polyaryl ether ketone resin (A) with a noncrystalline polyether imide resin (B) and 5 to 50 parts by weight of a filler, characterized by satisfying the relationship: $T_c(A) < T_c(A+B) \leq T_g(B) + 20$ [wherein $T_c(A+B)$ is the crystallization peak temperature ($^{\circ}\text{C}$) of the film as determined by differential scanning calorimetry at a temperature rise rate of $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$; $T_c(A)$ is the crystallization peak temperature ($^{\circ}\text{C}$) of the resin (A); and $T_g(B)$ is the glass transition temperature ($^{\circ}\text{C}$) of a film made of the resin (B)]. This film and laminates produced by laminating the film with metal are excellent in tear resistance, dimensional stability, and so on, and suitable for members of electronic components.

(57) 要約:

結晶性ポリアリールエーテルケトン樹脂(A)と非晶性ポリエーテルイミド樹脂(B)との合計100重量部に対して5～50重量部の充填剤を含む樹脂組成物からなるフィルムであって、示差走査熱量測定法により加熱速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温した時に測定される該フィルムの結晶化ピーク温度 $T_c(A+B)(^{\circ}\text{C})$ が、樹脂(A)単体の結晶化ピーク温度 $T_c(A)(^{\circ}\text{C})$ 及び樹脂(B)単体フィルムのガラス転移温度 $T_g(B)(^{\circ}\text{C})$ と下記式を満たす関係にあることを特徴とするフィルム。

$$T_c(A) < T_c(A+B) \leq T_g(B) + 20$$

該フィルム及びその上に金属体が積層された金属積層体は端裂抵抗性、寸法安定性等に優れ、エレクトロニクス用部材に適する。



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ポリアリールケトン樹脂フィルム及び

その金属積層体

5 技術分野

本発明は、端裂抵抗値が向上され、プリント配線基板などのエレクトロニクス用部材等として好適に使用できるポリアリールケトン樹脂フィルム及び該フィルム上の少なくとも片面に金属体が積層されてなる金属積層体に関する。

10

背景技術

15

ポリエーテルエーテルケトン樹脂に代表される結晶性ポリアリールケトン樹脂は、耐熱性、難燃性、耐加水分解性、耐薬品性などに優れている為、航空機部品、電気・電子部品を中心によく採用されている。しかしながら、ポリアリールケトン樹脂は原料価格が非常に高価な上、樹脂自体のガラス転移温度が約140～170℃程度と比較的低いことから、耐熱性等の改良検討が種々行われてきた。その中でも良好な相溶性を示す系として、非晶性ポリエーテルイミド樹脂とのブレンドが注目されてきた。

20

25

例えば、特開昭59-187054号公報や特表昭61-500023号公報には、結晶性ポリアリールケトン樹脂と非晶性ポリエーテルイミド樹脂との混合組成物が開示されており、また、特開昭59-115353号公報には、これらの組成物が回路板基材に有用であることも開示されている。さら

に、本発明者等も特開 2 0 0 0 - 3 8 4 6 4 号公報、特開 2 0
0 0 - 2 0 0 9 5 0 号公報等で上記混合組成物を用いたプリ
ント配線基板及びその製造方法を提案している。

しかしながら、結晶性ポリアリールケトン樹脂と非晶性ポ
5 リエーテルイミド樹脂との混合組成物（通常、寸法安定性向上のため無機充填剤等を含む）からなるフィルムを用いて、フレキシブル
プリント配線基板を作製すると、寸法安定性や耐熱性等は良好なもの、機械的強度、特に端裂抵抗値は必ずしも十分なレベルにはな
く、耐折性、耐屈曲性に劣る。従って、基板の接続信頼性が確保出来
10 ず、用途範囲が限定されてしまうという問題がある。また、基板加工
工程でのハンドリング適性が不十分であるという問題もあり、これ
らの改良が望まれていた。

そこで、本発明の目的は、エレクトロニクス用部材等として好
適な、特に端裂抵抗値が向上されたポリアリールケトン系樹脂フ
15 ィルム及び該フィルムが積層されてなる金属積層体を提供す
ることにある。

発明の開示

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、特定の結晶化特性を有す
20 る結晶性ポリアリールケトン樹脂と非晶性ポリエーテルイミド樹脂
との混合樹脂組成物を主成分として用いることで、上記課題を解
決することができることを見出し、本発明を完成するに至っ
た。すなわち、本発明は、下記のものである。

結晶性ポリアリールケトン樹脂（A）、非晶性ポリエーテルイミ
25 ド樹脂（B）、及び樹脂（A）と樹脂（B）との合計 1 0 0 重量部に

対して 5 ～ 50 重量部の充填剤を含む樹脂組成物からなるフィルムであって、該フィルムを示差走査熱量測定により加熱速度 10℃/分で昇温した時に測定される結晶化ピーク温度 $T_c(A+B)$ が下記式を満たすことを特徴とするフィルム

$$T_c(A) < T_c(A+B) \leq T_g(B) + 20$$

ここで式中、各特性値はいずれも示差走査熱量測定により加熱速度 10℃/分で昇温したときに測定される値であり、 $T_c(A)$ は、結晶性ポリアリールケトン樹脂 (A) 単体の結晶化ピーク温度 (℃)、 $T_c(A+B)$ は、該フィルムの結晶化ピーク温度 (℃)、 $T_g(B)$ は、非晶性ポリエーテルイミド樹脂 (B) 単体フィルムのガラス転移温度 (℃) を示す。

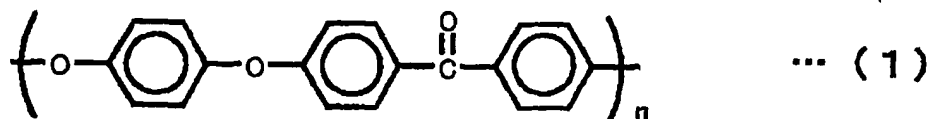
本発明の好ましい態様は、下記である。

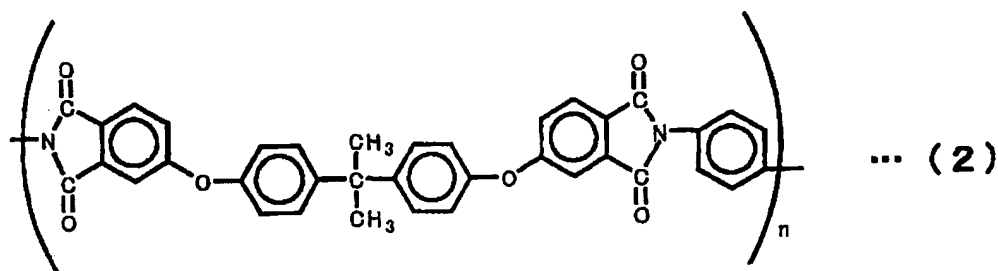
上記結晶化ピーク温度 $T_c(A+B)$ が、

$$T_c(A) + 10 \leq T_c(A+B) \leq T_g(B)$$

であるフィルム。

上記結晶性ポリアリールケトン樹脂 (A) が下記構造式 (1) の繰返し単位を有するポリエーテルエーテルケトン樹脂が主成分であり、上記非晶性ポリエーテルイミド樹脂 (B) が下記構造式 (2) の繰返し単位を有するポリエーテルイミド樹脂が主成分であるフィルム。





上記充填剤が無機充填剤であり、且つ、結晶性ポリアリールケトン樹脂（Ａ）と非晶性ポリエーテルイミド樹脂（Ｂ）との合計１０
 重量部に対して１０～４０重量部で含有されていることを特徴と
 5 するフィルム。

上記結晶性ポリアリールケトン樹脂（Ａ）と上記非晶性ポリエーテルイミド樹脂（Ｂ）からなる混合樹脂の結晶融解ピーク温度が
 ２６０℃以上であり、かつ、混合重量比が $A/B = 70 \sim 30 / 30$
 ～７０であることを特徴とするフィルム。

10 上記いずれかのフィルムを結晶化処理して得られるフィルム。

結晶化処理が、アウトライン結晶化法により行われることを特徴とする上記フィルム。

線膨張係数が $30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であり、かつ端裂抵抗値が、縦方向及び横方向ともに４０ＭＰａ以上であることを特徴とする
 15 上記結晶化処理されたフィルム。

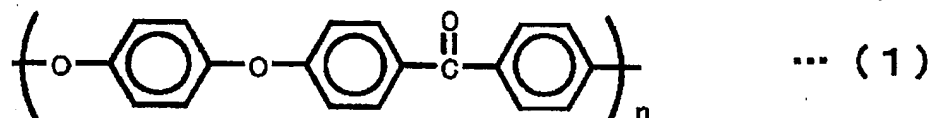
また、本発明は上記いずれかのフィルムの少なくとも片面に、接着層を介することなく金属体が積層されてなることを特徴とする金属積層体にも関する。

好ましくは、上記金属体が銅、アルミニウム、又はステンレスであ
 20 り、又、該金属体が熱融着によりフィルムに積層される。

発明を実施するための最良の形態

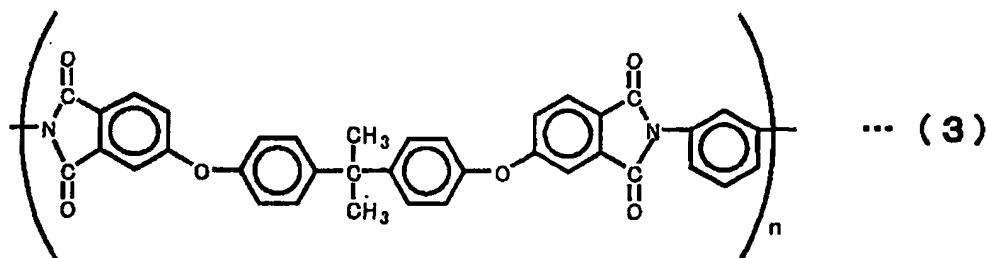
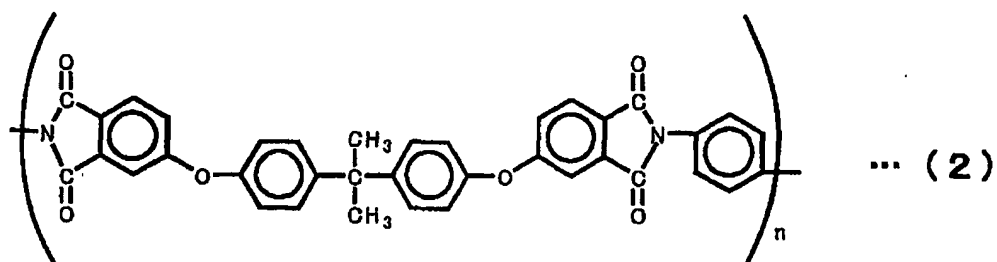
本発明のフィルムは、結晶性ポリアリールケトン樹脂（Ａ）と非晶性ポリエーテルイミド樹脂（Ｂ）とからなる混合樹脂１００重量部に対して充填剤を５～５０重量部の範囲で混合した組成物から調製されるフィルムである。本発明でいうフィルムには肉厚が比較的厚い５００μｍ程度以上のシートも含まれる。

本発明で使用される結晶性ポリアリールケトン樹脂は、その構造単位に芳香核結合、エーテル結合及びケトン結合を含む熱可塑性樹脂であり、その代表例としては、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン等がある。本発明においては、下記構造式（１）に示す繰返し単位を有するポリエーテルエーテルケトンが好適に使用される。この繰返し単位を有するポリエーテルエーテルケトンは、ＶＩＣＴＲＥＸ社製の商品名「ＰＥＥＫ１５１Ｇ」、「ＰＥＥＫ３８１Ｇ」、「ＰＥＥＫ４５０Ｇ」などとして市販されている。なお、結晶性ポリアリールケトン樹脂は、１種類を単独で、２種類以上を組み合わせで用いることが出来る。



また、非晶性ポリエーテルイミド樹脂は、その構造単位に芳香核結合、エーテル結合及びイミド結合を含む非晶性熱可塑性樹脂である。例として、下記構造式（２）、（３）に示す繰

り返し単位を有するポリエーテルイミドが挙げられ、それぞれ、
 ゼネラルエレクトリック社製の商品名「U l t e m C R S 5 0 0
 1」、「U l t e m 1 0 0 0」として市販されている。本発明に
 5 おいては、結晶性ポリアリールケトン樹脂と混合した際に、後述
 する結晶化特性を満足すれば、任意の非晶性ポリエーテルイ
 ミド樹脂を使用することができる。本発明においては、下記
 構造式（２）に示す繰り返し単位を有するポリエーテルイミド
 が、特に、好適に使用される。この理由を、本発明を限定する趣旨
 でなく考察すると、上記構造式（１）を有するポリエーテルエ
 ーテルケトンと、下記構造式（２）を有するポリエーテルイミ
 10 ド樹脂との混合組成物では、分子間の電子的な相互作用が、上記構
 造式（１）を有するポリエーテルエーテルケトンと、下記構
 造式（３）を有するポリエーテルイミド樹脂との混合組成物とは
 異なり、相溶性が異なるため特有の高次構造を形成し、このことも端
 15 裂抵抗値の向上に寄与しているものと思われる。



非晶性ポリエーテルイミド樹脂は公知の製造方法により調製される。通常、上記構造式(2)を有する非晶性ポリエーテルイミド樹脂は、4,4'-[イソプロピリデンビス(p-フェニレンオキシ)ジフタル酸二無水物とp-フェニレンジアミンとの重縮合物として得られる。また上記構造式(3)を有する非晶性ポリエーテルイミド樹脂は、4,4'-[イソプロピリデンビス(p-フェニレンオキシ)ジフタル酸二無水物とm-フェニレンジアミンとの重縮合物として公知の方法によって合成される。また、上述した非晶性ポリエーテルイミド樹脂には、本発明の主旨を超えない範囲で共重合可能な他の単量体単位を導入してもかまわない。なお、使用する非晶性ポリエーテルイミド樹脂は、1種類を単独で、2種類以上を組み合わせる用いることができる。

本発明のフィルムをプリント配線基板などのエレクトロニクス用基板の基材として適用する場合には、結晶性ポリアリールケトン樹脂(A)と非晶性ポリエーテルイミド樹脂(B)の混合樹脂の結晶融解ピーク温度が260℃以上であり、且つ、ポリアリールケトン樹脂(A)と非晶性ポリエーテルイミド樹脂(B)の混合重量比が $A/B = 70 \sim 30 / 30 \sim 70$ であることが好ましい。

ここで、結晶性ポリアリールケトン樹脂が70重量%を超える、又は、非晶性ポリエーテルイミド樹脂が30重量%未満では、混合樹脂全体としてのガラス転移温度の向上が少なく、耐熱性が不十分となる。また、結晶化に伴う体積収縮(寸法変化)が大きくなり、回路基板としての信頼性に欠ける場合があり、好ましくない。

また、結晶性ポリアリールケトン樹脂が30重量%未満又は、非晶性ポリエーテルイミド樹脂が70重量%を超えると混合樹脂全体としての結晶性が低く、また結晶化速度も遅くなり、たとえ混合樹脂の結晶融解ピーク温度が260℃以上
5 であってもはんだ耐熱性が不十分であり好ましくない。

以上のことから本発明においては、上記結晶性ポリアリールケトン樹脂65～35重量%と非晶性ポリエーテルイミド樹脂35～65重量%とを含む樹脂組成物がエレクトロニクス用基板の基材として特に好適に用いられる。

さらに、上述した樹脂組成物100重量部に対して混合する充填剤が50重量部を超えると、フィルムの可とう性、端裂抵抗値が著しく低下するため好ましくない。一方、5重量部未満では、線膨張係数を低下して寸法安定性を向上させる効果が少ないため好ましくない。このことから好適な充填剤の混合量は、上述した樹脂組成物1
15 00重量部に対して10～40重量部であり、さらにフィルムの寸法安定性と可とう性との間あるいは端裂抵抗値との間のバランスを重視する場合には、20～35重量部の範囲で制御することが好ましい。

また、用いる充填剤としては、特に制限はなく、公知のものを使用
20 することができる。例えば、タルク、マイカ、クレー、ガラス、アルミナ、シリカ、窒化アルミニウム、窒化珪素などの無機充填剤、ガラス繊維やアラミド繊維などの繊維が挙げられ、これらは1種類を単独で、2種類以上を組み合わせて用いることができる。また、用いる充填剤には、チタネートなどのカップリング剤処理、脂肪酸、
25 樹脂酸、各種界面活性剤処理などの表面処理を行ってもよい。特に、

本発明をプリント配線基板に適用する場合には、平均粒径が 1 ~ 20 μm 程度、平均アスペクト比(粒径/厚み)が 20 ~ 30 程度以上、特に 50 以上の無機充填剤が好適に用いられる。

次に、本発明のフィルムは、上述した樹脂組成物からなるフィルム

- 5 であって、該フィルムを示差走査熱量測定により加熱速度 10 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温した時に測定される結晶化ピーク温度 $T_c(A+B)$ が下記式 I を満たすことを特徴とする。

$$T_c(A) < T_c(A+B) \leq T_g(B) + 20 \quad \cdots \text{I}$$

- 上式中、各特性値はいずれも示差走査熱量測定により加熱速度 10 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温したときに測定される値であり、 $T_c(A)$ は、結晶性ポリアリールケトン樹脂 (A) 単体の結晶化ピーク温度 ($^{\circ}\text{C}$)、 $T_c(A+B)$ は、本発明のフィルムの結晶化ピーク温度 ($^{\circ}\text{C}$)、 $T_g(B)$ は、非晶性ポリエーテルイミド樹脂 (B) 単体フィルムのガラス転移温度 ($^{\circ}\text{C}$) を示す。

- 15 $T_c(A+B)$ が $T_g(B) + 20$ を超えると、すなわち、本発明フィルムの結晶化ピーク温度が非晶性ポリエーテルイミド樹脂 (B) 単体フィルムのガラス転移温度 + 20 $^{\circ}\text{C}$ を超えると、結晶化処理を行った際に端裂抵抗値の低下が大きくなり、接続信頼性やハンドリング適性などが低下しやすく好ましくない。この理由を、本発明を限定する趣旨でなく考察すると、フィルムの結晶化が完了する前に非晶性ポリエーテルイミド樹脂 (B) 成分の分子運動性が激しくなり、ポリアリールケトン樹脂 (A) の結晶成分に由来する球晶などの結晶構造が高度に成長し、これらの界面が欠陥となり端裂抵抗値の低下を招くものと考えられる。

- 25 一方、 $T_c(A+B)$ が $T_c(A)$ と同じ、すなわち、本発明フィル

ムの結晶化ピーク温度が結晶性ポリアリールケトン樹脂（Ａ）単体の非晶フィルムの結晶化ピーク温度と同一では、相溶性が悪く、フィルムの機械的特性や外観などの悪化を招きやすく好ましくない。このことから好適な結晶化ピーク温度 $T_c(A+B)$ の範囲は、 $T_c(A) + 5^\circ\text{C}$ 以上、 $T_g(B) + 15^\circ\text{C}$ 以下、特に、 $T_c(A) + 10^\circ\text{C}$ 以上、 $T_g(B)$ 以下である。

上記フィルムを結晶化処理することにより、耐熱性を向上させることができる。結晶化処理の程度は、例えば、示差走査熱量分析において、 $(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m$ の値でモニタすることができる。

10 本発明においては、好ましくは、下記式 II が満たされるように結晶化を行う。

$$0.90 \leq [(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m] \cdots \text{II}$$

ここで、 ΔH_m は、示差走査熱量測定により昇温した時に測定される結晶融解熱量（ J/g ）であり、 ΔH_c は、昇温中の結晶化により発生する結晶化熱量（ J/g ）である。該数値の最大値は 1.0 であり、数値が大きいほど結晶化が進行していることを意味する。該数値が、0.90 未満では、寸法安定性及び／又は耐熱性が不十分となり場合があり、好ましくない。

本発明において、結晶融解熱量 ΔH_m （ J/g ）と結晶化熱量 ΔH_c （ J/g ）は、パーキンエルマー社製 DSC-7 を用いて、試料 10 mg を JIS-K7122 に準じて、加熱速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で室温から 400°C まで昇温したときのサーモグラムから求めた。

上記 $[(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m]$ の値は、原料ポリマーの種類、分子量、組成物の比率等にも依存するが、フィルムの成形・加工条件により大きく依存する。原料ポリマーを溶融して製膜した後、速

やかに冷却すれば該数値の小さいフィルムを得ることが出来る。該フィルムに結晶化処理を施して、該数値を大きくすることができる。

ここで結晶化処理の方式や時間は、特に限定されるものではないが、例えば、押出キャスト時に結晶化させる方法(キャスト結晶化法)や製膜ライン内で、熱処理ロールや熱風炉等により結晶化させる方法(インライン結晶化法)および製膜ライン外で、恒温槽や熱プレス等により結晶化させる方法(アウトライン結晶化法)などを挙げることができる。

本発明においては、生産の安定性および物性の均一性から、アウトライン結晶化法が好適に用いられる。また、熱処理時間については、上記関係式 I I の数値が 0.90 以上となるようにすればよく、数秒～数十時間、好適には数分から 3 時間程度の範囲が適用できる。

本発明の結晶化処理されたフィルムは、線膨張係数が $30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であり、かつ端裂抵抗値が縦方向及び横方向ともに少なくとも 40 MPa 以上、好適には 50 MPa 以上であることが好ましい。斯かるフィルムは、フレキシブルプリント配線基板などのエレクトロニクス用基板の基材として特に適する。

ここで、線膨張係数が $30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ を超えると、金属箔を積層した場合にカールやそりが生じやすく、また寸法安定性が不十分となる。好適な線膨張係数の範囲は、使用する金属箔の種類や表裏面に形成する回路パターン、積層構成などによって異なるが、概ね $10 \times 10^{-6} \sim 25 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 程度である。また、端裂抵抗値が 40 MPa 未満であると、フレキシブルプリント配線基板などの薄肉基板においては、接続信頼性が不十分なり、又は、基板加工工程でのハンドリング適性が不十分となる場

合があり好ましくない。なお、本発明における端裂抵抗値は、J I S C 2 1 5 1 の端裂抵抗試験に準拠して、厚さ 7 5 μ m のフィルムから幅 1 5 m m 、長さ 3 0 0 m m の試験片を切り出し、試験金具 B を用いて、引張速度 5 0 0 m m / 分の条件で測定した値である。

5 本発明フィルムを構成する樹脂組成物には、その性質を損なわない程度に、他の樹脂や充填剤以外の各種添加剤、例えば、熱安定剤、紫外線吸収剤、光安定剤、核剤、着色剤、滑剤、難燃剤等を適宜配合しても良い。また充填剤を含めた各種添加剤の混合方法は、公知の方法を用いることができる。例えば、(a) 各種添加剤を結晶性ポリアリールケトン樹脂及び／又は非晶性ポリエーテルイミド樹脂などの適当なベース樹脂に高濃度（代表的な含有量としては 1.0 ～ 60 重量％程度）に混合したマスターバッチを別途作製しておき、これを使用する樹脂に濃度を調整して混合し、ニーダーや押出機等を用いて機械的にブレンドする方法、(b) 使用する樹脂に直接各種添加剤をニーダーや押出機等を用いて機械的にブレンドする方法などが挙げられる。上記混合方法の中では、(a) のマスターバッチを作製し、混合する方法が分散性や作業性の点から好ましい。さらに、フィルムの表面にはハンドリング性の改良等のために、エンボス加工やコロナ処理等を適宜施してもかまわない。

20 本発明フィルムの製膜方法としては、公知の方法、例えば T ダイを用いる押出キャスト法やカレンダー法等を採用することができ、特に限定されるものではないが、フィルムの製膜性や安定生産性等の面から、T ダイを用いる押出キャスト法が好ましい。T ダイを用いる押出キャスト法での成形温度は、組成物の流動特性や製膜性等によって適宜調整されるが、概ね融点以上、4 3 0 $^{\circ}$ C 以下である。

また、該フィルムの厚みは、特に制限されるものではないが、通常10～800 μ m程度である。

次に、本発明の金属積層体は、上述のフィルムの少なくとも片面に接着層を介することなく金属体が積層されてなる金属積層体である。該積層体は、例えば、式Ⅰを満たすフィルムの片面に、金属体を熱融着させることにより得られる。熱融着の際には、加圧してもよい。好ましくは、 $[(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m]$ の値が0.5以下であるフィルムを用いる。該数値が、0.50を超えていると、金属体との積層を高温で行うことが必要となり、又、多層化が困難となる場合があるため好ましくない。フィルムに金属を積層した後に、
10 フィルムの結晶化処理を行い、 $[(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m]$ の値を0.90以上とすれば、積層体の耐熱性を高めることができる。

金属体とフィルムとを接着層を介することなく熱融着させる方法としては、公知の方法を採用することができる。例えば、所望の熱融着温度に設定されたプレス装置にてフィルムと金属
15 体とを加圧する方法、予め熱融着温度に熱せられた金属体をフィルムに圧着する方法、熱融着温度に設定された熱ロールにてフィルムと金属体とを連続的に加圧する方法、又はこれらを組み合わせた方法などが挙げられる。プレス装置を用いる場合、プレス圧力は面圧力で0.98～9.8MPa（10
20 ～100Kg/cm²）程度の範囲で、減圧度973hPa（ヘクトパスカル）程度の減圧下で行うと、金属体の酸化を防止でき好ましい。また、各々のフィルムと金属体は、フィルムと金属体の片面同士が接合（積層）されても良いし、片
25 方または各々の両面が接合（積層）される形状であっても良

い。

また、本発明の金属積層体をフレキシブルプリント配線基板、リ
ジッドフレックス基板、ビルドアップ多層基板、一括多層基板、金属
ベース基板などのエレクトロニクス用基板の基材として適用
5 する場合において、金属体に導電性回路を形成させる方法につい
ても、エッチングなどの公知の方法を採用することができ、特に限
定されるものではない。さらに多層基板とした場合の層間接続の
方法としては、例えば、スルーホールに銅メッキする方法やスルーホ
ール、インナーバイアホール中へ導電性ペーストやはんだボールを
10 充填する方法、微細な導電粒子を含有した絶縁層による異方導電性
材料を応用する方法などが挙げられる。

本発明に用いられる金属体としては、銅、銀、金、鉄、亜鉛、アル
ミニウム、マグネシウム、ニッケルなど、またはこれらの合金類が
挙げられる。これらは1種類を単独で、又は2種類以上を組み合わせ
15 て用いることが出来る。さらに、本発明を妨げない範囲の表面処理、
例えばアミノシラン剤などによる処理が施された金属であっても良
い。

金属体の形状としては、構造部材としての形状の他、電気、
電子回路を形成するための細線やエッチング処理にて回路を
20 形成するための箔状（厚み3～70 μ m程度）などが挙げら
れる。放熱を主目的とするためにはアルミニウム（板、箔）が、
耐食性、高強度、高電気抵抗性などが必要な場合はステンレス
（板、箔）が好ましく、複雑で微細な回路形成のためには銅箔
であることが好ましい。この場合、表面を黒色酸化処理等の化
25 成処理を施したものが好適に使用される。金属体は、接着効

果を高めるために、混合樹脂成形体との接触面（重なる面）側を予め化学的または機械的に粗化したものを用いることが好ましい。表面粗化処理された銅箔の具体例としては、電解銅箔を製造する際に電気化学的に処理された粗化銅箔などが挙げられる。

実施例

以下に実施例でさらに詳しく説明するが、これらにより本発明は何ら制限を受けるものではない。なお、本明細書中に表示されるフィルムについての種々の測定値および評価は次のようにして行った。ここで、フィルムの押出機からの流れ方向を縦方向、その直交方向を横方向とよぶ。

（１）ガラス転移温度（ T_g ）、結晶化ピーク温度（ T_c ）、結晶融解ピーク温度（ T_m ）

パーキンエルマー（株）製 DSC-7 を用いて、試料 10 mg を JIS K 7121 に準じて、加熱速度を 10 °C / 分で昇温した時のサーモグラムから求めた。

（２） $(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m$

パーキンエルマー（株）製 DSC-7 を用いて、試料 10 mg を JIS K 7122 に準じて、加熱速度を 10 °C / 分で昇温した時のサーモグラムから、結晶融解熱量 ΔH_m (J / g) と結晶化熱量 ΔH_c (J / g) を求め、算出した。

（３）線膨張係数

セイコーインスツルメンツ（株）製の熱応力歪み測定装置 TMA / SS 6100 を用いて、フィルムから切り出した短冊状の試験片

(長さ 10 mm、断面積 1 mm²) を引張荷重 9.807×10^{-4} N で固定し、30℃ から 5℃/分の割合で 220℃ まで昇温させ、縦方向 (α_1 (縦)) と横方向 (α_1 (横)) の熱膨張量の温度依存性を求めた。

5 (4) 端裂抵抗値

JIS C 2151 の端裂抵抗試験に準拠して、厚さ 75 μ m のフィルムから幅 15 mm、長さ 300 mm の試験片を切り出し、試験金具 B を用いて、引張速度 500 mm/分の条件で縦方向及び横方向を測定した。

10 (5) 接着強度

JIS C 6481 の常態の引き剥がし強さに準拠して測定した。

(6) はんだ耐熱性

JIS C 6481 の常態のはんだ耐熱性に準拠し、260℃ のはんだ浴に試験片を銅箔側とはんだ浴とが接触するように 20 秒間
15 浮かべ、室温まで冷却した後、膨れやはがれ等の有無を目視によって調べ、良否を判定した。

実施例 1

表 1 に示すようにポリエーテルエーテルケトン樹脂 [ビクトレックス社製、PEEK 381 G、 T_g : 143℃、 T_c : 169℃、 T_m : 334℃] (以下、単に PEEK と略記することがある) 70 重量部と、ポリエーテルイミド樹脂 [ゼネラルエレクトリック社製、Ultem-CRS 5001、 T_g : 226℃] (以下、単に PEI
20 -1 と略記することがある) 30 重量部及び市販のマイカ (平均粒径: 10 μ m、アスペクト比: 50) 25 重量部とからなる混合組成物を、Tダイを備えた押出機を用いて設定温度 380℃ で混練し、

160℃のキャストロールで急冷製膜することにより厚さ75μmのフィルム（以下、非晶フィルムと略記する）を得た。さらに得られたフィルムを230℃の恒温槽で180分間結晶化処理することにより結晶化処理済フィルム（以下、結晶化フィルムと略記する）を得た。非晶および結晶化フィルムを用いて、評価した熱特性や端裂抵抗値などの評価結果を表1に示す。

実施例 2

表1に示すように、PEEKとPEI-1の混合比をそれぞれ40重量部及び60重量部に変更した以外は、実施例1と同様に非晶および結晶化フィルムを得た。評価した熱特性や端裂抵抗値などの評価結果を表1に示す。

実施例 3

表1に示すように、PEEKとPEI-1の混合比をそれぞれ30重量部及び70重量部に変更した以外は、実施例1と同様に非晶および結晶化フィルムを得た。評価した熱特性や端裂抵抗値などの評価結果を表1に示す。

実施例 4

表1に示すように、PEI-1を非晶性ポリエーテルイミド樹脂〔ゼネラルエレクトリック社製、Ultem-1000、Tg：216℃〕（以下、単にPEI-2と略記することがある）に変更した以外は、実施例1と同様に非晶および結晶化フィルムを得た。評価した熱特性や端裂抵抗値などの評価結果を表1に示す。

比較例 1

表1に示すように、PEI-1をPEI-2に変更した以外は、実施例2と同様に非晶および結晶化フィルムを得た。評価した熱特

性や端裂抵抗値などの評価結果を表 1 に示す。

比較例 2

表 1 に示すように、P E I - 1 を P E I - 2 に変更した以外は、
実施例 3 と同様に非晶および結晶化フィルムを得た。評価した熱特
5 性や端裂抵抗値などの評価結果を表 1 に示す。

実施例 5

P E E K が 4 0 重量部と、P E I - 1 が 6 0 重量部および実施例
1 で使用したマイカ 3 0 重量部とからなる混合組成物を、T ダイを
備えた押出機を用いて設定温度 3 8 0 °C で、厚さ 7 5 μ m のフィル
1 0 ムに押出し、同時に片面に銅箔（厚さ：1 8 μ m、表面粗面化）を
キャストロール温度 2 5 0 °C でラミネートすることにより銅箔積層
板を得た。さらに得られた銅箔積層板を A 4 サイズに切り出し、エッ
チングにより所望の回路を形成後、スルーホールをドリル加工し、導
電性ペーストを充填した。次いでアルミ板（1 m m）の上に、導電性
1 5 ペーストを充填した銅箔積層板を 2 枚（アルミ板／樹脂フィルム／
銅箔／樹脂フィルム／銅箔）積層し、温度 2 4 0 °C、時間 3 0 分、圧力
2 . 9 4 M P a の条件で真空プレスし、アルミベース多層基板を作製
した。得られたアルミベース多層基板は、基板のそりもなく、また、銅
箔の接着強度は、1 . 6 N / m m であり、はんだ耐熱性も良好であっ
2 0 た。

表 1

| | 実施例 | | | | 比較例 | |
|--|---------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 |
| PEEK (重量部) | 70 | 40 | 30 | 70 | 40 | 30 |
| PEI-1 (重量部) | 30 | 60 | 70 | | | |
| PEI-2 (重量部) | | | | 30 | 60 | 70 |
| マイカ (重量部) | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| 非晶フィルムの結晶化特性 | | | | | | |
| 樹脂組成物の結晶化温度 (°C) T _c (A+B) | 194.6 | 211.3 | 210.0 | 205.1 | 247.3 | 258.3 |
| 用いた PEI の T _g (°C) T _g (B) | 226 | 226 | 226 | 216 | 216 | 216 |
| 結晶化フィルムの評価 | | | | | | |
| 結晶化処理温度 (°C) | 230 | 230 | 230 | 230 | 260 | 260 |
| 結晶化処理時間 (分) | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 |
| (ΔH _m - ΔH _c) / ΔH _m (-) | 0.99 以上 | 0.99 以上 | 0.99 以上 | 0.99 以上 | 0.99 以上 | 0.99 以上 |
| 線膨張係数 α ₁ (縦) | × 10 ⁻⁶ /°C | 1.7 | 1.4 | 1.3 | 2.1 | 1.9 |
| 線膨張係数 α ₁ (横) | | 2.5 | 2.1 | 1.8 | 2.8 | 2.5 |
| 端裂抵抗値 (MPa) | 縦 | 192.3 | 181.8 | 172.7 | 133.4 | 128.2 |
| | 横 | 106.0 | 87.6 | 71.9 | 45.7 | 30.1 |
| | | | | | 23.6 | |

表 1 より、本発明で規定する結晶化特性を有する実施例 1 乃至 4
 のフィルムは、いずれも寸法安定性と端裂抵抗値のバランスに優れ
 5 ていることが分かる。また、本発明で規定する結晶化特性を有するフ
 ィルムを用いて熱融着により作製した実施例 5 の金属積層板は、接
 着強度やはんだ耐熱性にも優れていることが分かる。これに対して、
 本発明で規定する結晶化特性が範囲外の比較例 1 乃至 2 のフィルム
 は、いずれも端裂抵抗値に劣っていることが分かる。

10

産業上の利用可能性

本発明のフィルムは優れた端裂抵抗値を有する。該フィルム及び
 該フィルムが積層された金属積層体は、エレクトロニクス用部材
 等として適する。

15

請求の範囲

1. 結晶性ポリアリールケトン樹脂 (A)、非晶性ポリエーテルイミド樹脂 (B)、及び樹脂 (A) と樹脂 (B) との合計 100 重量部に対して 5 ～ 50 重量部の充填剤を含む樹脂組成物からなるフィルムであって、該フィルムを示差走査熱量測定により加熱速度 10℃/分で昇温した時に測定される結晶化ピーク温度 $T_c (A+B)$ が下記式を満たすことを特徴とするフィルム

$$T_c (A) < T_c (A+B) \leq T_g (B) + 20$$

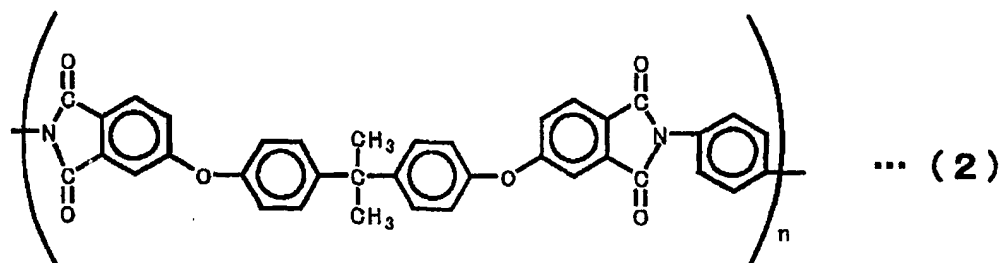
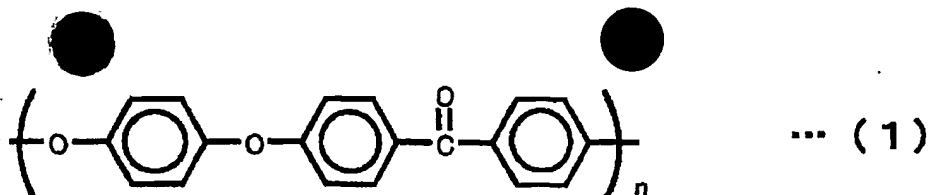
- ここで式中、各特性値はいずれも示差走査熱量測定により加熱速度 10℃/分で昇温したときに測定される値であり、 $T_c (A)$ は、結晶性ポリアリールケトン樹脂 (A) 単体の結晶化ピーク温度 (℃)、 $T_c (A+B)$ は、該フィルムの結晶化ピーク温度 (℃)、 $T_g (B)$ は、非晶性ポリエーテルイミド樹脂 (B) 単体フィルムのガラス転移温度 (℃) を示す。

2. 結晶化ピーク温度 $T_c (A+B)$ が、

$$T_c (A) + 10 \leq T_c (A+B) \leq T_g (B)$$

であることを特徴とする請求項 1 記載のフィルム。

3. 結晶性ポリアリールケトン樹脂 (A) が下記構造式 (1) の繰り返し単位を有するポリエーテルエーテルケトン樹脂が主成分であり、非晶性ポリエーテルイミド樹脂 (B) が下記構造式 (2) の繰り返し単位を有するポリエーテルイミド樹脂が主成分であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のフィルム。



4. 充填剤が無機充填剤であり、且つ、結晶性ポリアリールケトン
 5 樹脂 (A) と非晶性ポリエーテルイミド樹脂 (B) との合計 100
 重量部に対して 10 ~ 40 重量部で含有されていることを特徴とす
 る請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載のフィルム。

5. 結晶性ポリアリールケトン樹脂 (A) と非晶性ポリエーテル
 イミド樹脂 (B) からなる混合樹脂の結晶融解ピーク温度が 260℃
 10 以上であり、かつ、混合重量比が A / B = 70 ~ 30 / 30 ~ 70 で
 あることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載のフィル
 ム。

6. 請求項 1 ~ 5 記載のいずれか 1 項記載のフィルムを、結晶化処
 理して得られるフィルム。

15 7. 結晶化処理が、アウトライン結晶化法により行われるこ
 とを特徴とする請求項 6 記載のフィルム。

8. 線膨張係数が $30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であり、かつ端裂抵抗

値が、縦方向及び横方向ともに 40 MPa 以上であることを特徴とする請求項 6 または 7 記載のフィルム。

9. 請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項記載のフィルムの少なくとも片面に、接着層を介することなく金属体が積層されてなることを特徴

5 とする金属積層体。

10. 金属体が銅、アルミニウム、又はステンレスであることを特徴とする請求項 9 記載の金属積層体。

11. 金属体が、熱融着によりフィルムに積層されていることを特徴とする請求項 9 または 10 記載の金属積層体。

10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00392

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08J5/18 B32B15/08 // C08L71:00 C08L79:08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08J5/18 B32B15/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | WO 99/37704 A1 (MITSUBISHIPLASTICS, INC. DENSO CORPORATION), 29 July, 1999 (29.07.1999), Claims; page 7, line 16 to page 8, line 6; page 10, Table 1, example 1 & JP 2000-38464 A & DE 19980206 T & US 6228467 B | 1-11 |
| X | JP 2000-200950 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 18 July, 2000 (18.07.2000), Claims; page 4, Par. No. [0032] to page 5, Par. No. [0034]; page 5, Table 1, production example 1 (Family: none) | 1-11 |
| A | WO 86/04073 A1 (RAYCHEM CORPORATION), 17 July, 1986 (17.07.1986), Claims; page 30, lines 6 to 22 & JP 62-501369 A page 13, upper right column, lines 6 to 15, EP 209546 A&DE 3580038 G | 1-11 |
| A | Steven D. HUDSON, Don D. DAVIS, and Andrew J. LOVINGER, | 1-11 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

 Date of the actual completion of the international search
 18 February, 2002 (18.02.02)

 Date of mailing of the international search report
 05 March, 2002 (05.03.02)

 Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00392

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| | <p>Semicrystalline Morphology of Poly(aryl ether ether ketone) /Poly(ether imide) Blends, Macromolecules, 1992, vol.25, No.6, p.1759-1765, ISSN:0024-9297, CA:116:130137</p> | |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J5/18 B32B15/08 // C08L71:00 C08L79:08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J5/18 B32B15/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報 | 1926-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2002年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2002年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2002年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X | WO 99/37704 A1 (MITSUBISHI PLASTICS, INC. DENSO CORPORATION) 1999.07.29, 特許請求の範囲, 第7頁第16行-第8頁第6行, 第10頁表1 実施例1 & JP 2000-38464 A&DE 19980206 T&US 6228467 B | 1-11 |
| X | JP 2000-200950 A (三菱樹脂株式会社) 2000.07.18, 特許請求の範囲, 第4頁【0032】-第5頁【0034】, 第5頁【表1】製造例1 (ファミリーなし) | 1-11 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.02.02

国際調査報告の発送日

05.03.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
天野 宏樹



4 J 9272

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

| C (続き). 関連すると認められる文献 | | |
|----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | WO 86/04073 A1 (RAYCHEM CORPORAT ION) 1986. 07. 17, 特許請求の範囲, 第30頁第6- 22行&JP 62-501369 A, 第13頁右上欄第6-15 行EP 209546 A&DE 3580038 G | 1-11 |
| A | Steven D. HUDSON, Don D. DAVIS, and Andrew J. LOVINGER, Semicrystalline Morphology of Poly(aryl ether ether ketone) /Poly(ether imide) Blends, Macromolecules, 1992, vol. 25, No. 6, p. 1759-1765, ISSN: 0024-9297, CA: 116: 130137 | 1-11 |